

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-306040

(43) 公開日 平成6年(1994)11月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 271/08		7188-4H		
C 0 8 F 2/46	MDH	7442-4 J		
38/00	MPU	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-94474

(22) 出願日 平成5年(1993)4月21日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 土山 和夫

大阪府吹田市新芦屋上17-J-1009

(72) 発明者 小川 孟

メキシコ国メキシコディストリトフェデラル、ヴィアコアパ、カンタロ5-8-3

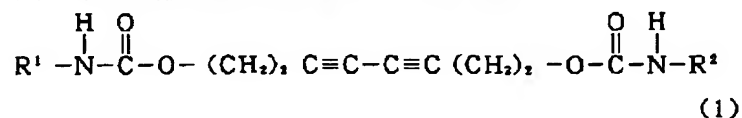
(54) 【発明の名称】 光重合性ジアセチレン化合物

(57) 【要約】

【目的】 温和な反応条件で容易に光重合し、構造が一定に制御されているポリジアセチレン化合物となる光重

合性ジアセチレン化合物を提供すること。

【構成】 一般式(1)で表される光重合性ジアセチレン化合物。

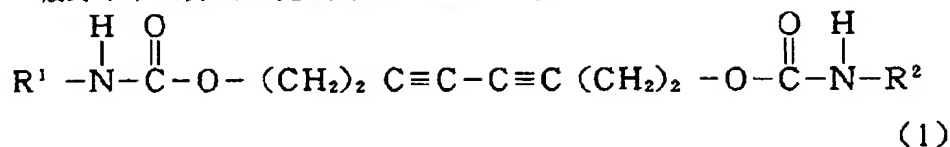


【特許請求の範囲】

\*チレン化合物。

【請求項1】 一般式(1)で表される光重合性ジアセ\*

【化1】



【式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、アルキル基又はアリール基を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一であってもよいし異なってもよい。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジアセチレン化合物に関し、詳しくは、太陽光線、紫外線又は $\gamma$ 線等の照射により容易に固相重合してポリジアセチレン化合物となる、新規な光重合性ジアセチレン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、重合してポリジアセチレン化合物となるジアセチレン化合物が提案されてきた。例えば※

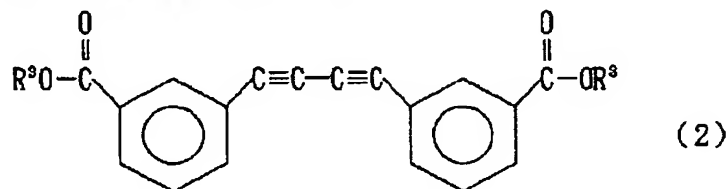
※ば、Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim. (7), 1501-1505(1969).においては、温度150℃でラジカル反応により重合し、分子量2000程度のポリマーとなるジフェニルジアセチレンが提案された。

10

【0003】J. Applied Polym. Sci., Sym. Ser. 49, 1(1991).においては、光に対して安定で、融点以上の温度で熱重合して着色ポリマーとなる、一般式(2)で表されるジアセチレン基を有する安息香酸化合物が提案された。

【0004】

【化2】



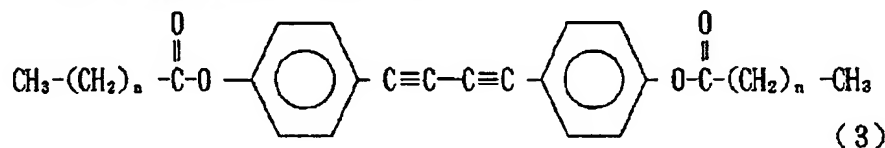
【0005】式中、 $R^3$  は、アルキル基又はp-アルキルフェニル基を表す。

Mol. Cryst. Liq. Cryst., 110, 263-276(1984).においては、光や熱に対して安定で顕著な重合性を示さない、★

★一般式(3)で表される長鎖脂肪族のp, p'-ジフェニルジアセチレン化合物が提案された。

【0006】

【化3】



【0007】式中、 $n$ は、1~10の整数を示す。高分子論文集、Vol. 47, No. 1, 57-61(1990).においては、温度100℃、圧力5000Kg/cm<sup>2</sup>で18時間重合反応して黒色の不溶性ポリマーとなる、1, 6-ジクロロ-2, 4-ヘキサジインが提案された。上述の通り、従来のジアセチレン化合物を重合させ、構造が一定に制御されたポリマーを得るためには、高温、高圧等の厳しい反応条件が必要であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点に☆

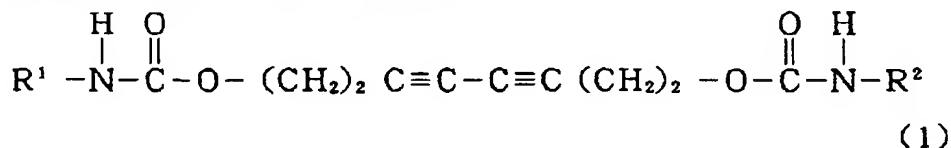
☆鑑み、温和な反応条件で、太陽光線、紫外線、 $\gamma$ 線等の照射により容易に固相重合し、構造が一定に制御されているポリジアセチレン化合物となる光重合性ジアセチレン化合物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の光重合性ジアセチレン化合物は、一般式(1)で表される。

【0010】

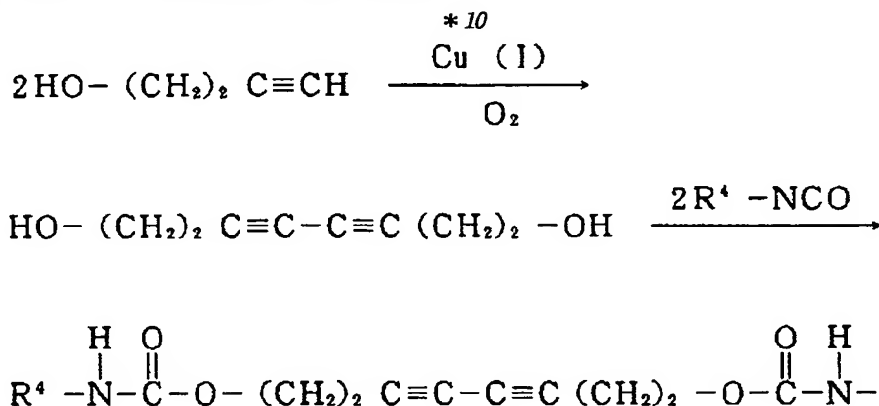
【化4】



【0011】式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はアルキル基又はアリール基を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一であってもよいし

異なってもよい。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、ステアリル基等が挙げられる。上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0012】本発明の光重合性ジアセチレン化合物の合成反応としては、例えば、下記合成反応1及び2が挙げられる。



【0014】式中、 $\text{R}^4$  は、アルキル基又はアリール基を表す。上記反応において使用される溶媒及び触媒、並びに、反応条件については以下の通りである。

#### 溶媒

溶媒としては、反応基質の溶解を助けるため非プロトン性で極性の有機溶媒であれば特に限定されないが、例えば、ピリジン、メタノール、エタノール、プロパノール、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフ

30

#### 【0015】触媒

触媒としては、各種の1価の銅化合物が使用され、好ましくは塩化第1銅が挙げられる。上記触媒の添加量は、少なくなると反応系の反応性が低下し、多くなると得られる光重合性ジアセチレン化合物の物性が低下するため、3-ブチン-1-オール1モルに対し、0.005モル～0.6モルが好ましい。

#### 【0016】反応条件

反応温度は、特に限定されないが、好ましくは0～60℃である。反応溶液の滴下は、反応系の温度が急激に上昇しないように調節しながら10分～20時間の範囲内で行うことが好ましい。また、反応溶液の滴下終了後1～72時間撹拌を続けて反応させることが好ましい。

【0017】上記合成反応1を行わせる方法としては、

#### \*合成反応1

溶媒中、触媒の存在下、酸素を吹き込みながら3-ブチン-1-オールを酸化的カップリング反応させて1,8-ジヒドロキシ-3,5-オクタジンを得、得られた1,8-ジヒドロキシ-3,5-オクタジンとイソシアネート化合物とを反応させて本発明の光重合性ジアセチレン化合物を得る。上記反応を反応式(4)に表す。

【0013】

【化5】

(4)

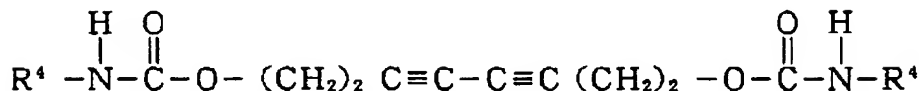
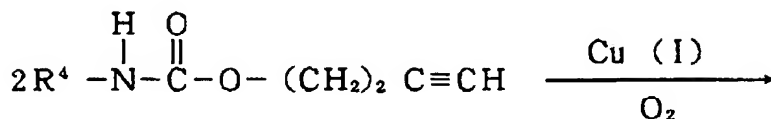
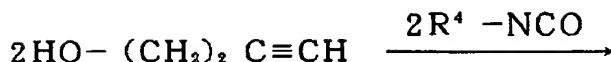
例えば、撹拌装置、還流冷却管及びガス導入管付フラスコに、3-ブチン-1-オール、塩化アンモニウム、銅化合物(I)及び溶媒を所定量供給し、ガス導入管より酸素を吹き込みながら常温にて一定時間撹拌して反応させ、溶媒を留去して所定量の塩酸水溶液を加え、更に所定量のエーテルを加えて抽出し、1,8-ジヒドロキシ-3,5-オクタジンを得、得られた1,8-ジヒドロキシ-3,5-オクタジン及び溶媒を、撹拌装置、還流冷却管及び滴下ロート付フラスコに所定量供給し、滴下ロートにてイソシアネート化合物を所定量滴下し、更に、トリエチルアミンを所定量加え、常温にて一定時間撹拌して反応させて反応溶液を得、得られた反応溶液から溶媒を留去し、真空ポンプにて減圧して乾燥させた後、再結晶させて光重合性ジアセチレン化合物を得る方法が挙げられる。

#### 【0018】合成反応2

3-ブチン-1-オールとイソシアネート化合物とを溶媒中で反応させ、3-ブチン-1-アミドカルボキシ化合物を得、得られた3-ブチン-1-アミドカルボキシ化合物を、触媒存在下で酸素を吹き込みながら酸化的カップリング反応させ、本発明の光重合性ジアセチレン化合物を得る。上記反応を反応式(5)に表す。

【0019】

【化6】



(5)

【0020】式中、 $\text{R}^4$  は、アルキル基又はアリール基を表す。上記合成反応2において使用される溶媒及び触媒、並びに、反応条件は、前記合成反応1におけるのと同様である。上記合成反応2を行わせる方法としては、例えば、攪拌装置、還流冷却管及び滴下ロート付フラスコに、3-ブチン-1-オール及び溶媒を所定量供給し、滴下ロートにてイソシアネート化合物を所定量滴下した後、更に、トリエチルアミンを所定量加え、常温にて一定時間攪拌を続けて反応させて反応溶液を得、得られた反応溶液から溶媒を留去して3-ブチン-1-アミドカルボキシ化合物を得、得られた3-ブチン-1-アミドカルボキシ化合物、銅化合物(I)及び溶媒を、攪拌装置、還流冷却管及びガス導入管付フラスコに所定量供給し、ガス導入管より酸素を吹き込みながら常温にて一定時間攪拌して反応させ、溶媒を留去して所定量の塩酸水溶液を加えて沈殿を得、得られた沈殿を水洗後真空ポンプにて減圧して乾燥させた後、再結晶させて光重合性ジアセチレン化合物を得る方法が挙げられる。

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。なお、以下の実施例について、元素分析及び赤外線吸収スペクトル分析により、得られた化合物の同定を行った。

#### 実施例1

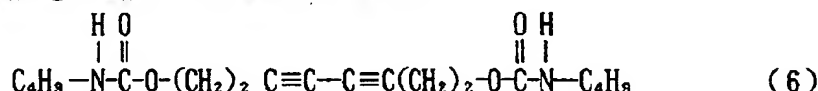
攪拌装置、還流冷却管及びガス導入管付500ml 2口フラスコに、3-ブチン-1-オール21g、メタノール150ml、ピリジン150ml、塩化アンモニウム10g及び塩化第1銅2gを供給し、ガス導入管より酸

素を吹き込みながら24時間攪拌を続けて反応させた。反応終了後、ピリジン及び未反応のアルコールを減圧留去し、300mlの0.1N塩酸水溶液を加えて攪拌した後、エーテル200mlにて抽出し、エーテル層を分離してエーテルを減圧留去し、1,8-ジヒドロキシ-3,5-オクタジンの結晶16gを得た。得られた1,8-ジヒドロキシ-3,5-オクタジンの収率は76%であった。

【0021】得られた1,8-ジヒドロキシ-3,5-オクタジン16g及びベンゼン200mlを、攪拌装置、還流冷却管及び滴下ロート付300ml 2口フラスコに供給し、滴下ロートよりn-ブチルイソシアネート25gを20分かけて滴下した後、トリエチルアミン10mlを反応溶液に供給し、温度20℃で24時間還流しながら攪拌を続けて反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去して得られた白色結晶を真空ポンプにて減圧して乾燥し、メタノールにより再結晶して1,8-N,N'-ジ-n-ブチルアミドカルボキシ-3,5-オクタジンの結晶を得た。得られた1,8-N,N'-ジ-n-ブチルアミドカルボキシ-3,5-オクタジンの収率は90%であった。上記1,8-N,N'-ジ-n-ブチルアミドカルボキシ-3,5-オクタジンを化学式(6)に表した。

【0022】

【化7】



【0023】得られた1,8-N,N'-ジ-n-ブチルアミドカルボキシ-3,5-オクタジン( $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ )は、無色針状晶であり、その融点は、137~138℃であり、温度20℃で室内灯光により赤変し、紫外線により濃赤色のポリジアセチレン化合物の結

晶となった。

【0024】また、上記1,8-N,N'-ジ-n-ブチルアミドカルボキシ-3,5-オクタジンを元素分析した実測値と計算値とは下記の通りであり、両者は良く整合していた。

(1)実測値

・炭素; 64.40重量%

(2)計算値

・炭素; 64.30重量%

7

- ・水素; 8.36重量%
- ・窒素; 8.35重量%

更に、赤外線吸収スペクトル分析した結果、 $1695\text{cm}^{-1}$ に炭素-酸素二重結合に由来する吸収が確認された。

なお、図1に、1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの赤外線吸収スペクトル図を表した。

#### 【0025】実施例2

攪拌装置、還流冷却管、滴下ロート及びガス導入管付500ml 2口フラスコに、3-ブチン-1-オール10g及びベンゼン200mlを供給し、滴下ロートよりn-オクチルイソシアネート24gを20分かけて滴下した後、トリエチルアミン5mlを加え、温度20℃で24時間還流しながら攪拌を続けて反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去し、得られた生成物にピリジン20ml及び塩化第1銅3gを供給し、ガス導入管より酸\*

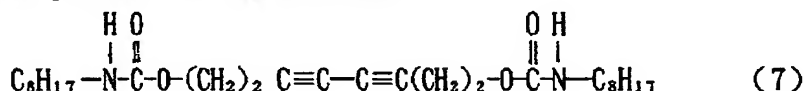
8

- ・水素; 8.33重量%
- ・窒素; 8.33重量%

\*素を吹き込みながら温度20℃で15時間攪拌を続けて反応させた。反応終了後、ピリジンを減圧留去して得られた残渣を0.1N塩酸1リットル中に注いで沈殿物を得、得られた沈殿物を濾取して水で十分洗浄した後真空ポンプにて減圧して乾燥し、メタノールで再結晶して1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの結晶を得た。得られた1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの収率は90%であった。上記1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンを化学式(7)に表した。

#### 【0026】

#### 【化8】



【0027】得られた1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジン ( $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2$ ) は、無色の結晶であり、その融点は、142℃であり、温度20℃で室内灯光により赤変し、紫外線により濃赤紫色のポリジアセチレン化合物の結晶となす。

#### (1)実測値

- ・炭素; 69.85重量%
- ・水素; 9.73重量%
- ・窒素; 6.30重量%

更に、赤外線吸収スペクトル分析した結果、 $1700\text{cm}^{-1}$ に炭素-酸素二重結合に由来する吸収が確認された。

なお、図2に、1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの赤外線吸収スペクトル図を表した。

#### 【0029】実施例3

n-オクチルイソシアネートの代わりに、p-メトキシフェニルイソシアネートを用いた以外は実施例2と同様に、1, 8-N, N'-ジ-p-メトキシフェニル★

20※った。

【0028】また、上記1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンを元素分析した実測値と計算値とは下記の通りであり、両者は良く整合していた。

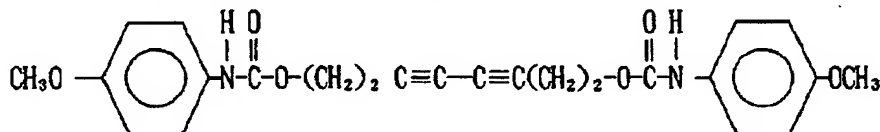
#### (2)計算値

- ・炭素; 69.61重量%
- ・水素; 9.88重量%
- ・窒素; 6.24重量%

★アミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの結晶を得た。得られた1, 8-N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの収率は80%であった。上記1, 8-N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンを化学式(8)に表した。

#### 【0030】

#### 【化9】



(8)

【0031】得られた1, 8-N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジン ( $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ ) は、無色の結晶であり、その融点は、160℃であり、温度20℃で室内灯光により紫桃色のポリジアセチレン化合物の結晶となった。

#### (1)実測値

- ・炭素; 66.20重量%

【0032】また、上記1, 8-N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンを元素分析した実測値と計算値とは下記の通りであり、両者は良く整合していた。

#### (2)計算値

- ・炭素; 66.06重量%

9

- ・水素； 5.55重量%
- ・窒素； 7.48重量%

【0033】更に、赤外線吸収スペクトル分析した結果、 $1705\text{ cm}^{-1}$ に炭素-酸素二重結合に由来する吸収が確認された。なお、図3に、1, 8-N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの赤外線吸収スペクトル図を表した。

【0034】

【発明の効果】本発明の光重合性ジアセチレン化合物の構成は上述の通りであるから、温和な反応条件で太陽光線、紫外線、 $\gamma$ 線等の照射により容易に固相重合し、構造が一定に制御されている、第三次非線形光学材料として有望なポリジアセチレン化合物となる。

10

- ・水素； 5.50重量%
- ・窒素； 6.42重量%

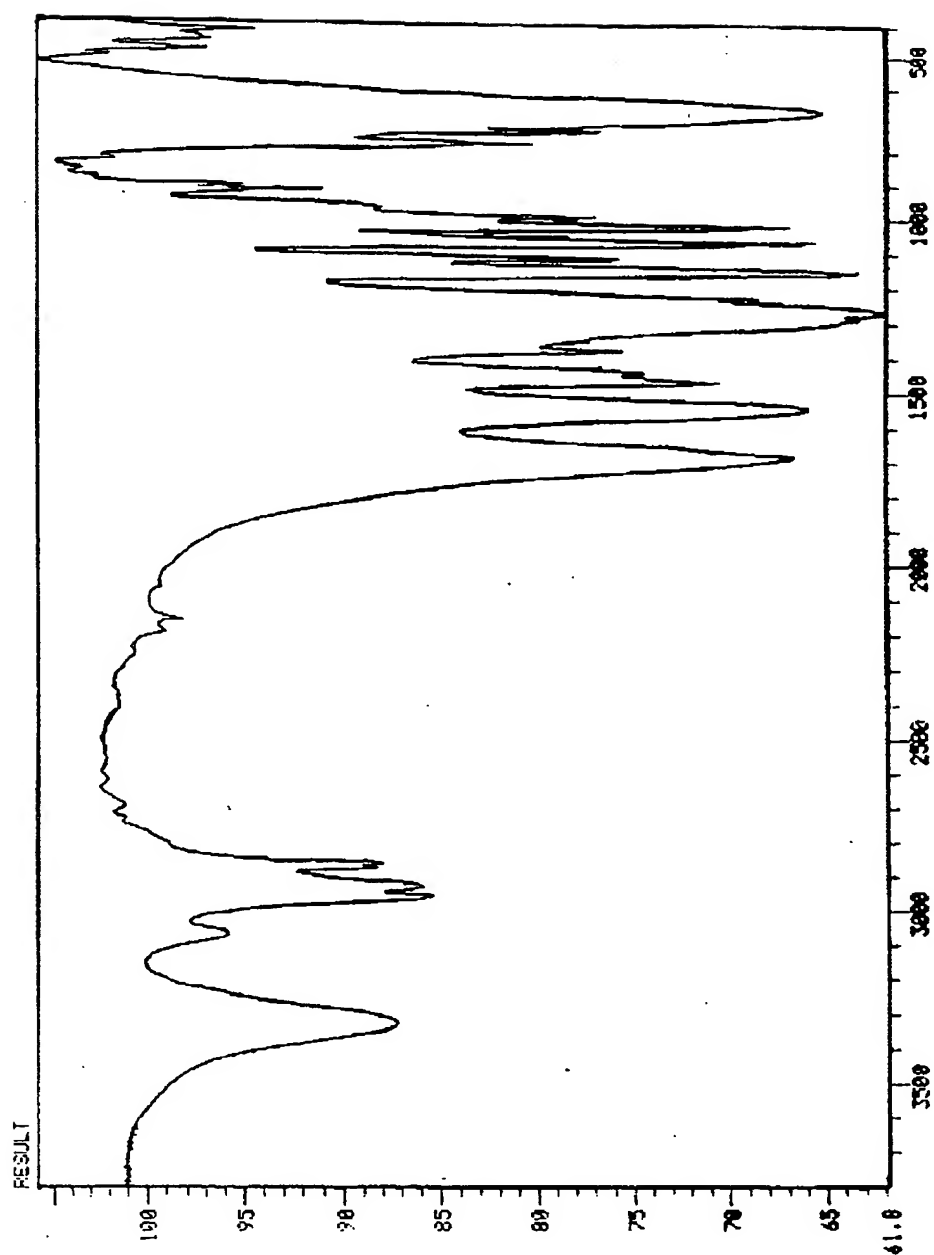
【図面の簡単な説明】

【図1】1, 8-N, N'-ジ-n-ブチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの赤外線吸収スペクトル図である。

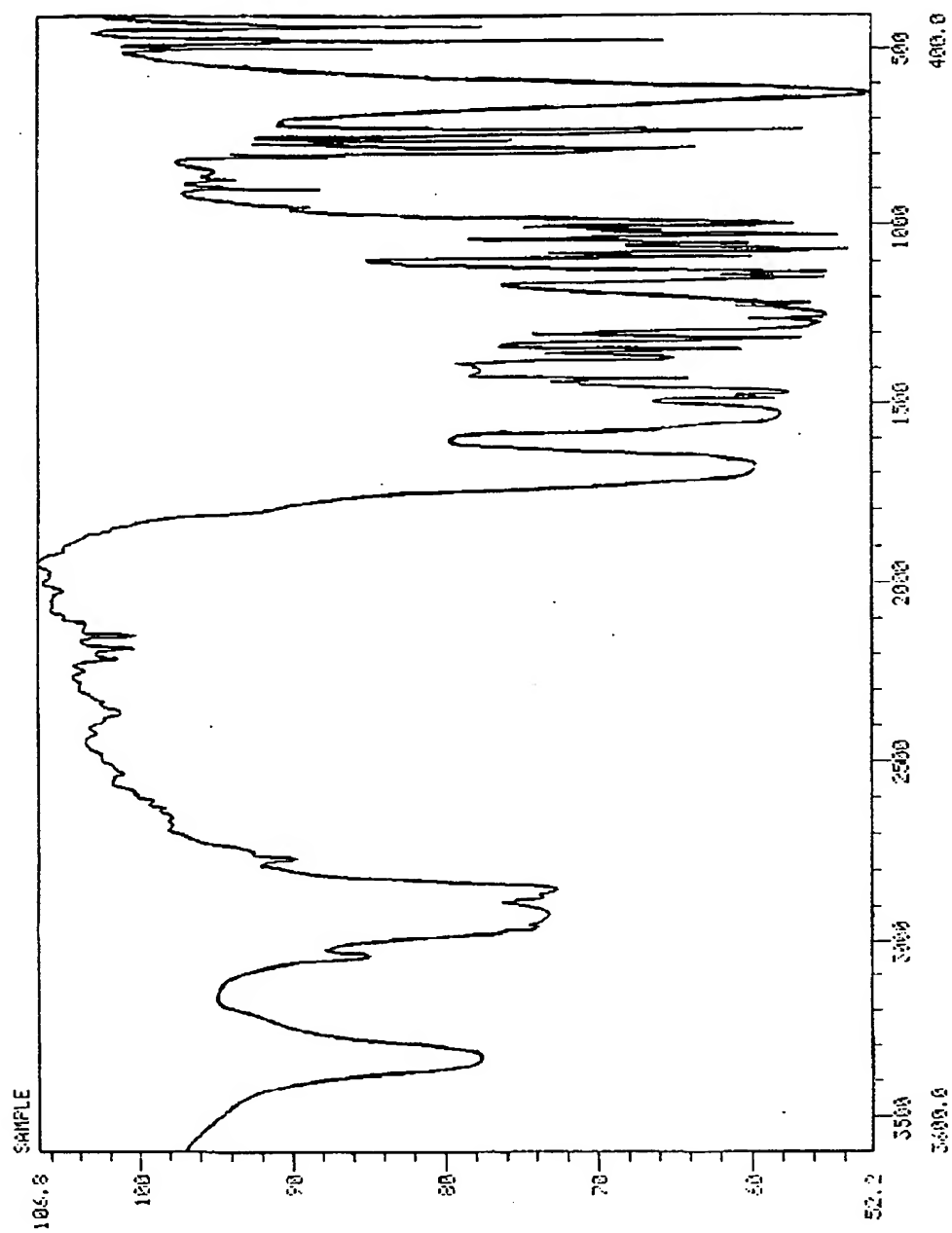
【図2】1, 8-N, N'-ジ-n-オクチルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの赤外線吸収スペクトル図である。

【図3】1, 8-N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミドカルボキシ-3, 5-オクタジンの赤外線吸収スペクトル図である。

【図1】



【図2】





【図3】

